

PAT-NO: JP02003246149A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003246149 A

TITLE: OPTICAL RECORDING MEDIUM

PUBN-DATE: September 2, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
UENO, YASUNOBU	N/A
SATO, TSUTOMU	N/A
TOMURA, TATSUYA	N/A
NOGUCHI, SO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
RICOH CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2002050403

APPL-DATE: February 26, 2002

INT-CL (IPC): B41M005/26, G11B007/24, C09B023/00, C09B045/44

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical recording medium which can be recorded and reproduced and which has excellent light resistance and preserving stability particularly by using a styryl pigment in a DVD-R disk system using a semiconductor laser having an oscillation wavelength in a shorter wavelength as compared with that in a prior art.

SOLUTION: The optical recording medium comprises a recording layer provided on a board so that the layer contains at least one type of an azo metal chelate anionic compound formed of an azo compound represented by formula (I), a metal, a metal oxide or its salt and a dye salt formed of a cyanine dye

cationic  
compound represented by formula (II).

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-246149

(P2003-246149A)

(43)公開日 平成15年9月2日(2003.9.2)

(51)Int.Cl.  
B 41 M 5/26  
G 11 B 7/24  
5 1 6  
5 2 2  
5 6 1  
// C 09 B 23/00

識別記号  
5 1 6  
5 2 2  
5 6 1

F I  
G 11 B 7/24  
C 09 B 23/00

テーマコード(参考)  
5 1 6 2 H 1 1 1  
5 2 2 A 4 H 0 5 6  
5 6 1 N 5 D 0 2 9  
L  
M

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-50403(P2002-50403)

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(22)出願日 平成14年2月26日(2002.2.26)

(72)発明者 植野 泰伸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 佐藤 勉

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(74)代理人 100074505

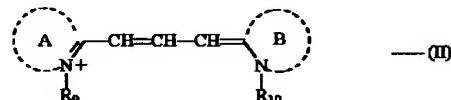
弁理士 池浦 敏明

(54)【発明の名称】光記録媒体

最終頁に続く

(57)【要約】

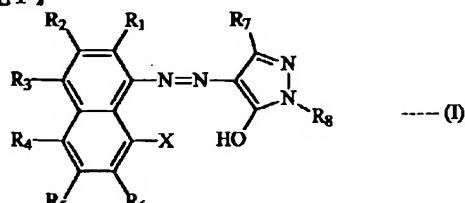
【課題】従来システムに比べて短波長に発振波長を有する半導体レーザーを用いるDVD-Rディスクシステムにおいて、記録、再生が可能で、しかも耐光性、保存安定性が共に優れた光記録媒体を提供する。



【解決手段】基板上に記録層を設けてなる光記録媒体において、記録層中に下記一般式(I)で示されるアゾ化合物と金属、金属酸化物またはそれらの塩とから形成されるアゾ金属キレートアニオン化合物と下記一般式

(II)で示されるシアニン色素カチオン化合物とから形成される色素塩を少なくとも一種類含有することを特徴とする光記録媒体。

【化1】



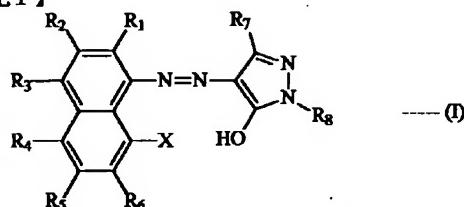
----(I)

【化2】

## 【特許請求の範囲】

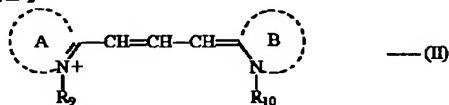
【請求項1】 基板上に記録層を設けてなる光記録媒体において、記録層中に下記一般式(I)で示されるアゾ化合物と金属、金属酸化物またはそれらの塩とから得られるアゾ金属キレートアニオン化合物と下記一般式(II)で示されるシアニン色素カチオン化合物とから得られる色素塩を少なくとも一種類含有することを特徴とする光記録媒体。

## 【化1】



(式中、R1～R8はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環残基、置換もしくは未置換のアルキルカルボニル基、置換もしくは未置換のアリールカルボニル基、置換もしくは未置換のアルキルオキシカルボニル基、置換もしくは未置換のアリールオキシカルボニル基、置換もしくは未置換のアルキルスルホニル基、置換もしくは未置換のアリールスルホニル基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアルキルチオオキシ基、置換もしくは未置換のアリールチオオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルオキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルアミノ基、置換もしくは未置換のアリールアミノ基、置換もしくは未置換のアルキルカルボニルアミノ基、置換もしくは未置換のアリールカルボニルアミノ基、置換もしくは未置換のアルキルカルバモイル基、置換もしくは未置換のアリールカルバモイル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアルキルスルフィノ基、置換もしくは未置換のアルキルアミノスルフィノ基またはスルホ基を表し、Xは活性水素を有する基を表す。)

## 【化2】



(式中、A環およびB環はそれぞれ独立に炭素と隣接の窒素原子を連結し芳香族性を有する環を表し、R9およびR10はそれぞれ独立に置換もしくは未置換のアルキル基を表す。)

【請求項2】 アゾ金属キレートアニオン化合物における金属または金属酸化物の価数が3価であることを特徴とする請求項1に記載の光記録媒体。

10

【請求項3】 アゾ金属キレートアニオン化合物における金属原子がコバルトであることを特徴とする請求項1又は2に記載の光記録媒体。

【請求項4】 前記一般式(II)で表されるシアニン色素カチオン化合物の炭素と隣接の窒素原子を連結し芳香族性を有する環が、インドレニン環、チアゾリン環、またはオキサゾリン環であること（ただし、これらはベンゼン環を縮合してもよい。）を特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光記録媒体。

20

【請求項5】 記録再生波長土5 nmの波長領域の光に対する記録層単層の屈折率nが1.5≤n≤3.0であり、消衰係数kが0.02≤k≤0.2であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の光記録媒体。

20

【請求項6】 有機色素の熱重量分析における主減量過程での温度に対する減量の傾きが2%/°C以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の光記録媒体。

20

【請求項7】 有機色素の熱重量分析における主減量過程での総減量が30%以上で、かつ減量開始温度が350°C以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の光記録媒体。

20

【請求項8】 基板上のトラックピッチが0.7～0.8 μmであり、溝幅が半値幅で0.18～0.40 μmであることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は大容量追記型コンパクトディスク、DVD-R等データ用大容量追記光ディスクに用いられる光記録媒体に関する。また、本発明による光ディスクは大容量光カードとしても応用できる。

## 【0002】

【従来の技術】現在、次世代大容量光ディスクとしてDVD-Rの開発が進められている。そのための記録容量向上の要素技術としては、記録ピット微少化のための記録材料開発、MPEG2に代表される画像圧縮技術の採用、記録ピット読みとりのための半導体レーザの短波長化等の技術開発が必要である。

40

【0003】これまで赤色波長域の半導体レーザとしては、バーコードリーダ、計測器用に670 nm帯のAlGaInPレーザダイオードが商品化されているのみであったが、光ディスクの高密度化に伴い、赤色レーザが本格的に光ストレージ市場で使用されつつある。DVDドライブの場合、光源として635 nm帯と650 nm帯のレーザダイオードの2つの波長で規格化されている。一方、再生専用のDVD-R ROMドライブは波長650 nmで商品化されている。

50

【0004】このような状況下で最も好ましいDVD-Rメディアは、波長630～670 nmで記録、再生が

可能なメディアである。WO98/29257、特開2000-198273、特開2000-190642号等の公報には630~690nmから選択される波長において、優れた記録ないし再生特性が得られるとして、アゾ系金属錯塩アニオンとシアニン色素カチオンとの塩形成色素を記録層に用いた光記録媒体が開示されている。しかしながら、これらはいずれも耐光性、保存安定性の点で必ずしも十分ではない。

## 【0005】

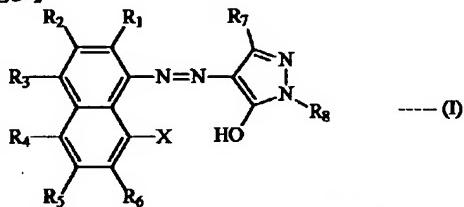
【発明が解決しようとする課題】本発明は上記背景に鑑みてなされたもので、上記従来システムに比べて短波長に発振波長を有する半導体レーザーを用いるDVD-Rディスクシステムにおいて、記録、再生が可能で、しかも耐光性、保存安定性が共に優れた光記録媒体を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題を解決するべく検討した結果、特定の構造を有する色素を主成分とする記録層とすることにより、発振波長670nm以下の半導体レーザーを用いる次世代大容量光ディスクシステムに適用可能なことを見いだし本発明に至った。

【0007】すなわち、本発明によれば、第一に、基板上に記録層を設けてなる光記録媒体において、記録層中に下記一般式(I)で示されるアゾ化合物と金属、金属酸化物またはそれらの塩とから得られるアゾ金属キレートアニオン化合物と下記一般式(II)で示されるシアニン色素カチオン化合物とから得られる色素塩を少なくとも一種類含有することを特徴とする光記録媒体が提供される。

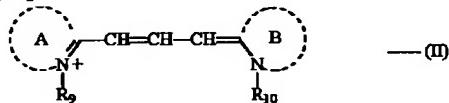
## 【化3】



(式中、R1~R8はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環残基、置換もしくは未置換のアルキルカルボニル基、置換もしくは未置換のアリールカルボニル基、置換もしくは未置換のアルキルオキシカルボニル基、置換もしくは未置換のアリールオキシカルボニル基、置換もしくは未置換のアルキルスルホニル基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアルキルチオオキシ基、置換もしくは未置換のアリールチオオキシ基、置換もしくは未置換のアルキ

10 Rもしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルアミノ基、置換もしくは未置換のアリールアミノ基、置換もしくは未置換のアルキルカルボニルアミノ基、置換もしくは未置換のアリールカルボニルアミノ基、置換もしくは未置換のアルキルカルバモイル基、置換もしくは未置換のアリールカルバモイル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアルキルスルフィノ基、置換もしくは未置換のアルキルアミノスルフィノ基またはスルホ基を表す。)

## 【化4】



(式中、A環およびB環はそれぞれ独立に炭素と隣接の窒素原子を連結し芳香族性を有する環を表し、R9およびR10はそれぞれ独立に置換もしくは未置換のアルキル基を表す。)

20 20 【0008】第二に、アゾ金属キレートアニオン化合物における金属または金属酸化物の価数が3価であることを特徴とする上記第一の光記録媒体が提供される。

【0009】第三に、アゾ金属キレートアニオン化合物における金属原子がコバルトであることを特徴とする上記第一又は第二の光記録媒体が提供される。

20 【0010】第四に、前記一般式(II)で表されるシアニン色素カチオン化合物の炭素と隣接の窒素原子を連結し芳香族性を有する環が、インドレン環、チアゾリン環、またはオキサゾリン環であること（ただし、これら

30 30 はベンゼン環を縮合してもよい。）を特徴とする上記第一～第三のいずれかの光記録媒体が提供される。

【0011】第五に、記録再生波長±5nmの波長領域の光に対する記録層単層の屈折率nが $1.5 \leq n \leq 3.0$ であり、消衰係数kが $0.02 \leq k \leq 0.2$ であることを特徴とする上記第一～第四のいずれかの光記録媒体が提供される。

40 40 【0012】第六に、有機色素の熱重量分析における主減量過程での温度に対する減量の傾きが $2\%/\text{°C}$ 以上であることを特徴とする上記第一～第五のいずれかの光記録媒体が提供される。

【0013】第七に、有機色素の熱重量分析における主減量過程での総減量が30%以上で、かつ減量開始温度が350°C以下であることを特徴とする上記第一～第六のいずれかの光記録媒体が提供される。

【0014】第八に、基板上のトラックピッチが $0.7 \sim 0.8 \mu\text{m}$ であり、溝幅が半値幅で $0.18 \sim 0.40 \mu\text{m}$ であることを特徴とする上記第一～第七のいずれかの光記録媒体が提供される。

## 【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

上述のように、本発明の光記録媒体は、前記一般式(I)で示されるアゾ化合物を用いたアゾ系アゾ金属キレートアニオン化合物と前記一般式(II)で示されるシアニン色素カチオン化合物とで形成される色素塩を少なくとも一種類含有する記録層を有することを特徴とする。

【0016】まず、上記色素塩について説明する。前記一般式(I)で示されるアゾ化合物において、式中R1～R8はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環残基、置換もしくは未置換のアルキルカルボニル基、置換もしくは未置換のアリールカルボニル基、置換もしくは未置換のアリールオキシカルボニル基、置換もしくは未置換のアリールオキシカルボニル基、置換もしくは未置換のアルキルスルホニル基、置換もしくは未置換のアリールスルホニル基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアルキルチオキシ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルオキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリールアミノ基、置換もしくは未置換のアリールアミノ基、置換もしくは未置換のアルキルカルボニルアミノ基、置換もしくは未置換のアリールカルボニルアミノ基、置換もしくは未置換のアルキルカルバモイル基、置換もしくは未置換のアリールカルバモイル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアルキルスルフィノ基、置換もしくは未置換のアルキルアミノスルフィノ基またはスルホ基を表し、Xは活性水素を有する基を表す。

【0017】前記ハロゲン原子の具体例は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

【0018】前記アルキル基の具体例は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基等の一級アルキル基、イソブチル基、イソアミル基、2-メチルブチル基、2-メチルベンチル基、3-メチルベンチル基、4-メチルベンチル基、2-エチルブチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、1-エチルプロピル基、1-メチルブチル基、1,2-ジメチルプロピル基、1-メチルヘプチル基、1-エチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、1,2-ジメチルブチル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、1-メチルヘキシル

基、1-エチルヘプチル基、1-プロピルブチル基、1-イソプロピル-2-メチルプロピル基、1-エチル-2-メチルブチル基、1-エチル-2-メチルブチル基、1-メチルヘプチル基、1-エチルヘキシル基、1-プロピルベンチル基、1-イソプロピルベンチル基、1-イソプロピル-2-メチルブチル基、1-イソプロピル-3-メチルブチル基、1-メチルオクチル基、1-エチルヘプチル基、1-プロピルヘキシル基、1-イソブチル-3-メチルブチル基等の二級アルキル基、ネオペンチル基、tert-ブチル基、tert-ヘキシル基、tert-アミル基、tert-オクチル基等の三級アルキル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-エチルシクロヘキシル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基、4-(2-エチルヘキシル)シクロヘキシル基、ボルニル基、イソボルニル基(アダマンタン基)等のシクロアルキル基等が挙げられる。更に、これら一級及び二級アルキル基は、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、置換又は未置換のアリール基、置換又は未置換の複素環残基等を以て置換されていてもよく、また酸素、硫黄、窒素等の原子を介して前記のアルキル基で置換されていてもよい。酸素を介して置換されているアルキル基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、フェノキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、ビペリジノ基、モルホリノ基等が、硫黄を介して置換されているアルキル基としては、メチルチオエチル基、エチルチオエチル基、エチルチオプロピル基、フェニルチオエチル基等が、窒素を介して置換されているアルキル基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基等が挙げられる。

【0019】前記アリール基の具体例は、フェニル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘアタレニル基、ビフェニレニル基、フェナレニル基、フェナントレニル基、アントラセニル基、トリフェニレニル基、ビレニル基等が挙げられる。

【0020】前記複素環残基の具体例は、インドリル基、フリル基、チエニル基、ビリジル基、ビペリジル基、キノリル基、イソキノリル基、ビペリジノ基、モルホリノ基、ビロリル基等が挙げられる。

【0021】前記アルキルカルボニル基の具体例は、カルボニル基の炭素原子に直接置換又は未置換のアルキル基が結合されているものであればよく、アルキル基の具体例としては前述の具体例を挙げることができる。

【0022】前記アリールカルボニル基の具体例は、カルボニル基の炭素原子に直接置換又は未置換のアリール基が結合されているものであればよく、アリール基の具体例としては前述の具体例を挙げることができる。

【0023】前記アルキルオキシカルボニル基の具体例は、オキシカルボニル基の酸素原子に直接置換又は未置換のアルキル基が結合されているものであればよく、アルキル基の具体例としては前述の具体例を挙げることができる。

【0024】前記アリールオキシカルボニル基の具体例は、オキシカルボニル基の酸素原子に直接置換又は未置換のアリール基が結合されているものであればよく、アリール基の具体例としては前述の具体例を挙げることができる。

【0025】前記アルキルスルホニル基の具体例は、スルホニル基の硫黄原子に直接置換又は未置換のアルキル基が結合されているものであればよく、アルキル基の具体例としては前述の具体例を挙げることができる。

【0026】前記アリールスルホニル基の具体例は、スルホニル基の硫黄原子に直接置換又は未置換のアリール基が結合されているものであればよく、アリール基の具体例としては前述の具体例を挙げることができる。

【0027】前記アルキチオ基及びアルキルチオオキシ基の具体例は、硫黄原子に直接置換又は未置換のアルキル基が結合されているものであればよく、アルキル基の具体例としては前述の具体例を挙げることができる。

【0028】前記アリールチオ基及びアリールチオオキシ基の具体例は、硫黄原子に直接置換又は未置換のアリール基が結合されているものであればよく、アリール基の具体例としては前述の具体例を挙げることができる。

【0029】前記アルキルオキシ基の具体例は、酸素原子に直接置換又は未置換のアルキル基が結合されているものであればよく、アルキル基の具体例としては前述の具体例を挙げることができる。

【0030】前記アリールオキシ基の具体例は、酸素原子に直接置換又は未置換のアリール基が結合されているものであればよく、アリール基の具体例としては前述の具体例を挙げることができる。

【0031】前記アルキルアミノ基の具体例は、窒素原子に直接置換又は未置換のアルキル基が結合されているものであればよく、アルキル基の具体例としては前述の具体例を挙げることができる。

【0032】前記アリールアミノ基の具体例は、窒素原子に直接置換又は未置換のアリール基が結合されているものであればよく、アリール基の具体例としては前述の具体例を挙げることができる。

【0033】前記アルキルカルボニルアミノ基の具体例は、カルボニルアミノ基の炭素原子に直接置換又は未置換のアルキル基が結合されているものであればよく、アルキル基の具体例としては前述の具体例を挙げることができる。

【0034】前記アリールカルボニルアミノ基の具体例

は、カルボニルアミノ基の炭素原子に直接置換又は未置換のアリール基が結合されているものであればよく、アリール基の具体例としては前述の具体例を挙げができる。

【0035】前記アルキルカルバモイル基の具体例は、カルバモイル基の窒素原子に直接それぞれ独立して水素原子、置換又は未置換のアルキル基が結合されているものであればよく、アルキル基の具体例としては前述の具体例を挙げができる。

10 【0036】前記アリールカルバモイル基の具体例は、カルバモイル基の窒素原子に直接それぞれ独立して水素原子、置換又は未置換のアリール基が結合されているものであればよく、アリール基の具体例としては前述の具体例を挙げができる。

【0037】前記アルキルスルフィノ基の具体例は、スルフィノ基の硫黄原子に直接置換又は未置換のアルキル基が結合されているものであればよく、アルキル基の具体例としては前述の具体例を挙げができる。

20 【0038】前記アルキルアミノスルフィノ基の具体例は、スルフィノ基の硫黄原子に直接置換又は未置換のアルキルアミノ基が結合されているものであればよく、アルキルアミノ基の具体例としては前述の具体例を挙げができる。

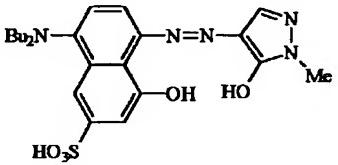
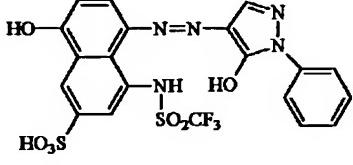
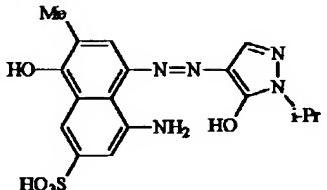
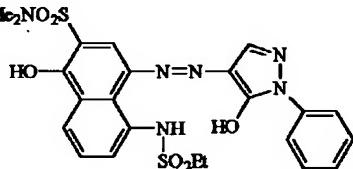
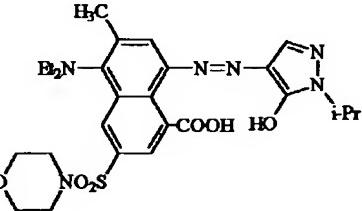
【0039】前記活性水素を有する基の具体例は、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、アルキルアミノ基、アルキルスルフィノアミノ基を挙げができる。

【0040】前記一般式(I)で示されるアゾ化合物は、2価または3価の金属、金属酸化物、またはそれらの塩と容易に作用してキレート化合物を生成する。ここで、安定なアゾ金属キレートアニオン化合物を生成するには、金属または金属酸化物の価数が3価であるものを用いることが好ましい。アゾ色素と3価金属等とが、2:1の比により構成されるアゾ金属キレートアニオン化合物は安定に単離でき、種々のシアニン色素と容易に塩交換をし本発明の光記録材料を生成することができる。

30 【0041】金属または金属酸化物の価数が3価であるものの具体例は、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ジリコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、酸化バナジウム、酸化チタン等が挙げられる。この中でもコバルトが、アゾ金属キレートアニオン化合物の光記録材料としての光学特性の点で好ましい。

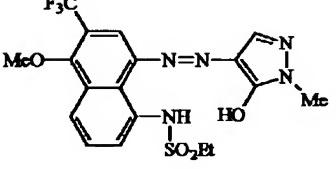
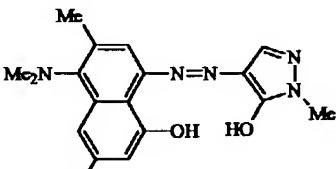
【0042】一般式(I)で表されるアゾ色素の具体例を表1～表2に示す。

【表1】

A-1	
A-2	
A-3	
A-4	
A-5	

【0043】

\* \* 【表2】

A-6	
A-7	

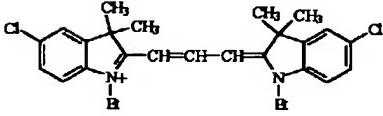
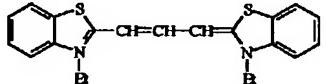
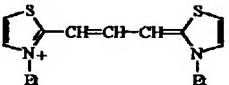
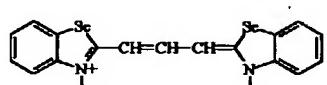
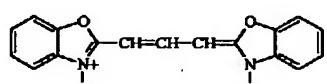
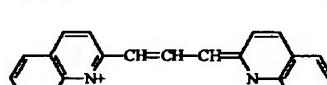
【0044】前記一般式(II)で示されるシアニン色素カチオン化合物において、式中A環およびB環はそれぞれ独立に炭素と隣接の窒素原子を連結し芳香族性を有する環を表し、R9およびR10はそれぞれ独立に置換もし

\*くは未置換のアルキル基を表す。

【0045】一般式(II)で示されるシアニン色素カチオン化合物の具体例を表3～表8に表す。  
【表3】

11

12

C-1	
C-2	
C-3	
C-4	
C-5	
C-6	

【0046】

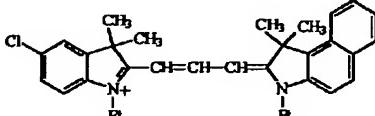
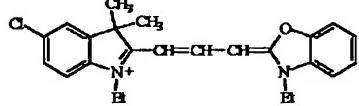
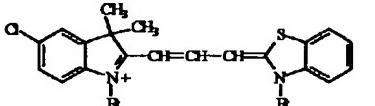
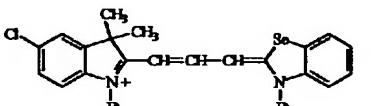
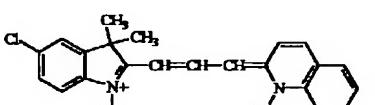
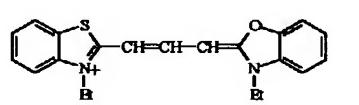
\* \* 【表4】

(8)

13

特開2003-246149

14

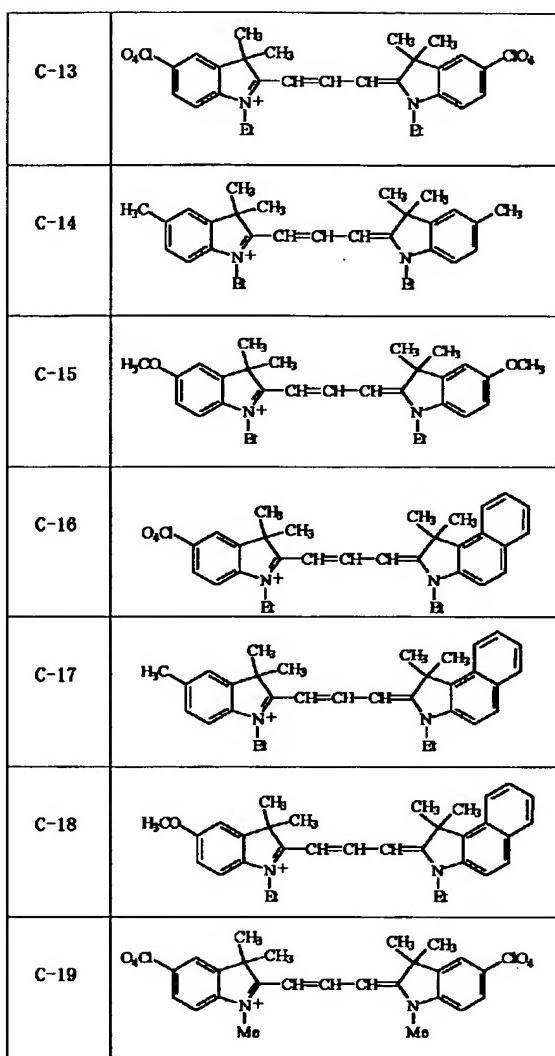
C-7	
C-8	
C-9	
C-10	
C-11	
C-12	

【0047】

\* \* 【表5】

15

16



【0048】

\* \* 【表6】

17

18

C-20	
C-21	
C-22	
C-23	
C-24	
C-25	
C-26	

【0049】

\* \* 【表7】

19

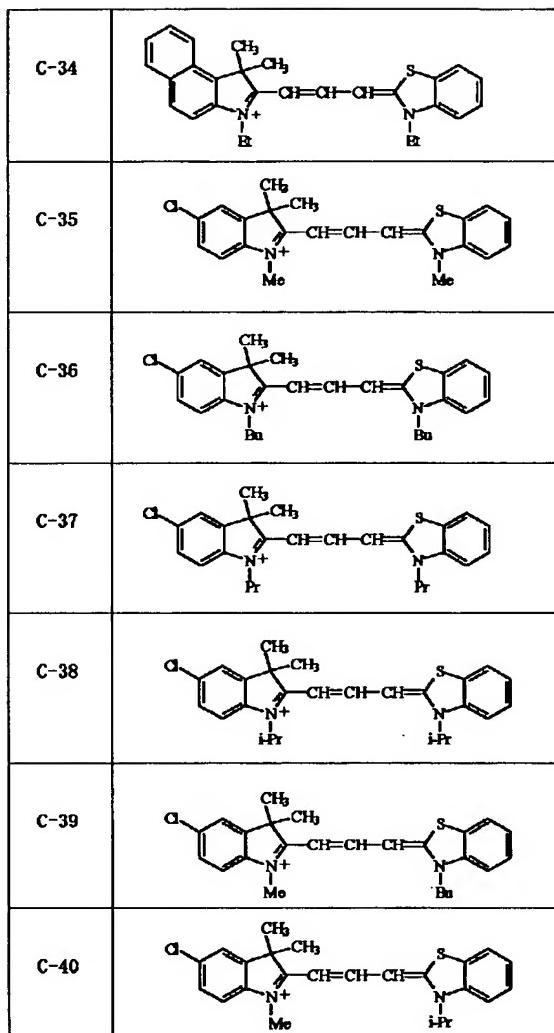
20

C-27	
C-28	
C-29	
C-30	
C-31	
C-32	
C-33	

【0050】

\* \* 【表8】

21



22

【0051】アゾ金属キレートアニオン化合物とシアニンカチオニン化合物からなる色素塩として、スチリル色素の弱点である耐光性が著しく向上し、光学特性、耐光性及び溶解性の点で優れた光記録材として使用することができる。また、本記録材料をDVDに用いる場合、材料の光安定性、記録波長での記録感度、塗布溶媒への溶解性を検証した結果、金属種としてはコバルトが最も耐光性が向上し、インドレニン環、チアゾリン環、もしくはオキサゾリン環で構成されるシアニンカチオニン化合物が最も記録感度が高いことが明らかとなった。

【0052】次に本発明の光記録媒体の構成について説明する。記録層を構成するのに必要な項目として、光学特性と熱的特性が挙げられる。光学特性に必要な条件は、記録再生波長である630 nm～690 nmに対して短波長側に大きな吸収帯を有し、かつ記録再生波長が該吸収帯の長波長端近傍にあることが必要である。これは、記録再生波長である630 nm～690 nmで大きな屈折率と消衰係数を有することを意味するものである。具体的には、記録再生波長近傍の長波長近傍の波長\*50

\*域光に対する記録層単層の屈折率nが1.5以上3.0以下であり、消衰係数kが0.02以上0.2以下の範囲にあることが好ましい。nが1.5未満の場合には、十分な光学的变化が得られにくいため、記録変調度が低くなるため好ましくなく、nが3.0を越える場合には、波長依存性が高くなり過ぎるため、記録再生波長領域であってもエラーとなってしまうため好ましくない。また、kが0.02未満の場合には、記録感度が悪くなるため好ましくなく、kが0.2を越える場合には、50%以上の反射率を得ることが困難となるので好ましくない。

【0053】熱的に必要な条件は、熱重量分析に於ける主減量過程での重量減量が、温度に対して急であることが必要である。主減量過程により有機材料膜は分解し、膜厚の減少と光学定数の変化を起こし、光学的な意味での記録部が形成されるからである。したがって、主減量過程の重量減量が温度に対して穏やかな場合、これは広い温度範囲にわたって形成されてしまうため、高密度の記録部を形成させる場合は極めて不利となる。同様な理

由で重量減量の過程が複数存在する材料を用いた場合も高密度対応には不利である。

【0054】本発明ではいくつかの重量減量過程のうちで、減量率が最大のものを主減量過程と呼ぶ。本発明に於いて重量減量の傾きは下記のように求める。図1に示すように、質量M<sub>0</sub>の有機色素を窒素雰囲気下で、10°C/m i n. で昇温させる。この昇温に従って、質量は微量づつ減少し、ほぼ直線a-bの重量減量線を示し、ある温度に達すると急激な重量減少を起こし、ほぼ直線c-dに沿って重量減量を起こす。さらに温度を上げ続けると質量の急激な減量が終了し、ほぼ直線e-fに沿った重量減少を起こす。今直線a-bと直線c-dとの交点に於ける温度をT<sub>1</sub>(°C)、初期質量M<sub>0</sub>に対する残存重量をm<sub>1</sub>(%)、直線c-dと直線e-fとの交点に於ける温度をT<sub>2</sub>(°C)、初期質量M<sub>0</sub>に対する残存重量をm<sub>2</sub>(%)とする。減量開始温度はT<sub>1</sub>、減量終了温度はT<sub>2</sub>となり、重量減量の傾きは、(m<sub>1</sub>-m<sub>2</sub>)/(T<sub>2</sub>-T<sub>1</sub>)(°C)で示される値で、初期重量に対する重量減量率は、(m<sub>1</sub>-m<sub>2</sub>)(%)で示される。

【0055】上記定義に基づくと光情報記録媒体に用いる記録材料(有機色素)としては、主減量過程に於ける重量減量の傾きが2%/°C以上であることが好ましい。この重量減量の傾きが2%/°C未満である記録材料を用いると、記録部の広がりが大きくなり、また短い記録部を形成することが困難となるため、情報記録媒体には向きである。また、主減量過程に於ける重量減少率は、30%以上であることが好ましい。30%未満であると、良好な記録変調度、記録感度が得られない可能性がある。

【0056】更に、熱的特性に必要な条件は、減量開始温度T<sub>1</sub>が、ある温度範囲にあることが必要である。具体的には減量開始温度が350°C以下であることが好ましく、より好ましくは200~350°Cの範囲にあることが望ましい。減量開始温度が350°Cより高いと、記録レーザ光のパワーが高くなり実用的でなく、200°Cより低いと再生劣化を起こすなど記録安定性が悪化する。

【0057】基板形状に必要な条件は、基板上のトラックピッチが0.7~0.8μmが好ましく、溝幅が半值幅で0.20~0.36μmであることが好ましい。基板は通常、深さ1000~2500Åの案内溝を有している。トラックピッチは、通常、0.7~1.0μmであるが、高容量化の用途には0.7~0.8μmが好ましい。溝幅は、半值幅で0.18~0.40μmが好ましい。0.18μm未満には十分なトラッキングエラー信号強度を得ることが困難となる恐れがある。また、0.40μmを越える場合には、記録したときに記録部が横に広がりやすくなるので好ましくない。

【0058】1. 光記録媒体の構成

本発明の光記録媒体は、通常の追記型光ディスクである図3の構造(図3を2枚貼合せたいわゆるエアーサンドイッチ、又は密着貼合せ構造としてもよい)と図4からなるCD-R用メディアの構造としてもよい。

【0059】2. 各層の必要特性及び構成材料例  
本発明の光記録媒体の構成としては、第1基板と第2基板とを記録層を介して接着剤で張り合わせた構造を基本構造とする。記録層は有機色素層単層でもよく、反射率を高めるため有機色素層と金属反射層との積層でも良い。記録層と基板間は下引き層あるいは保護層を介して層成してもよく、機能向上のためそれらを積層化した構成でも良い。最も通常に用いられるのは、第1基板/有機色素層/金属反射層/保護層/接着層/第2基板構造である。

【0060】<基板>基板の必要特性としては基板側より記録再生を行う場合のみ使用レーザー光に対して透明でなければならず、記録層側から記録、再生を行う場合基板は透明である必要はない。従って、本発明では、基板を1層しか用いない場合は、先に記載した層構造の例における第2の基板のみが透明であれば、第1の基板の透明、不透明は問わない。基板材料としては例えば、ポリエチル、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、フェノール樹脂、エボキシ樹脂、ポリイミド等のプラスチック、ガラス、セラミックあるいは金属等を用いることができる。尚、基板を1層しか用いない場合、あるいは基板2枚をサンドイッチ状で用いる場合は先に記載した層構造の例における第1の基板の表面にトラッキング用の案内溝や案内ビット、さらにアドレス信号等のプレフォーマットが形成されている必要がある。

【0061】<中間層>下引き層等を含め基板、記録層、反射層、保護層以外に設けられた層をここでは中間層と呼ぶことにする。この中間層は(a)接着性の向上、(b)水、又はガス等のバリアー、(c)記録層の保存安定性の向上、(d)反射率の向上、(e)溶剤からの基板や記録層の保護、(f)案内溝・案内ビット・プレフォーマット等の形成等を目的として使用される。(a)の目的に対しては高分子材料、例えばアイオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、天然樹脂、天然高分子、シリコーン、液状ゴム等の種々の高分子物質、およびシランカップリング剤等を用いることができる、(b)及び(c)の目的に対しては、前記高分子材料以外に無機化合物、例えばSiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、SiO、TiO<sub>2</sub>、ZnO、TiN、SiN等金属、又は半金属、例えばZn、Cu、Ni、Cr、Ge、Se、Au、Ag、Al等を用いることができる。また(d)の目的に対しては金属、例えばAl、Ag等や、金属光沢を有する有機薄膜、例えばメチル染料、キサンテン系染料等を用いることができ、(e)及び(f)の目的に対しては紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂、熱可塑性樹脂等を

用いることができる。下引き層の膜厚は通常0.01～30μm、好ましくは0.05～10μmが適当である。

【0062】<記録層>記録層はレーザー光の照射により何らかの光学的变化を生じさせ、その变化により情報を記録できるものであって、この記録層中には本発明の色素が含有されていることが必要で、記録層の形成にあたって本発明の色素を1種又は2種以上の組合せで用いてもよい。さらに、本発明の前記色素は光学特性、記録感度、信号特性等の向上の目的で他の有機色素及び金属、金属化合物と混合又は積層化しても良い。他の有機色素の例としては、ポリメチナ色素、ナフタロシアニン系、フタロシアニン系、スクアリリウム系、クロコニウム系、ビリリウム系、ナフトキノン系、アントレキノン（インダンスレン）系、キサンテン系、トリフェニルメタン系、アズレン系、テトレヒドロコリン系、フェナンスレン系、トリフェノチアジン系染料、及び金属キレート化合物等が挙げられ、前記の染料を単独で用いてもよいし、2種以上の組合せにしてもよい。

【0063】また、前記染料中に金属、金属化合物例えば、In、Te、Bi、Se、Sb、Ge、Sn、Al、Be、TeO<sub>2</sub>、SnO、As、Cd等を分散混合あるいは積層の形態で用いることもできる。さらに、前記染料中に高分子材料例えば、アイオノマー樹脂、ポリアミド系樹脂、ビニル系樹脂、天然高分子、シリコーン、液状ゴム等の種々の材料もしくはシランカップリング剤等を分散混合して用いてもよいし、あるいは特性改良の目的で安定剤（例えば遷移金属錯体）、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤等と一緒に用いることができる。

【0064】記録層の形成は蒸着、スパッタリング、CVDまたは溶液塗布等の通常の手段によって行うことができる。塗布法を用いる場合には前記染料等を有機溶媒等に溶解してスプレー、ローラーコーティング、ディッピングおよび、スピンドルコーティング等の慣用のコーティング法によって行われる。

【0065】用いられる有機溶剤としては一般にメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエタン等の脂肪族ハロゲン化炭素、あるいはベンゼン、キシレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族類、メトキシエタノール、エトキシエタノール等のセロソルブ類、ヘキサン、ペンタン、シクロヘキサン、メチルシク

ロヘキサン等の炭化水素類等を用いることができる。

【0066】記録層の膜厚は通常100Å～10μm、好ましくは200Å～2000Åが適当である。

【0067】<金属反射層>金属反射層の材料は単体で高反射率の得られる腐食されにくい金属、半金属等が挙げられ、材料例としてはAu、Ag、Cr、Ni、Al、Fe、Sn等が挙げられるが、反射率、生産性の点からAu、Ag、Al、が最も好ましく、これらの金属、半金属は単独で使用しても良く、2種の合金としても良い。膜形成法としては蒸着、スパッタリング等が挙げられ、膜厚としては通常50～5000Å、好ましくは100～3000Åである。

【0068】<保護層、基板表面ハードコート層>保護層、又は基板表面ハードコート層は（a）記録層（反射吸収層）を傷、ホコリ、汚れ等から保護する、（b）記録層（反射吸収層）の保存安定性の向上、（c）反射率の向上等を目的として使用される。これらの目的に対しては、前記中間層に示した材料を用いることができる。

又、無機材料として、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>等も用いることができ、有機材料としてポリメチルアクリレート、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリスチレン、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂、セルロース、脂肪族炭化水素樹脂、芳香族炭化水素樹脂、天然ゴム、スチレンブタジエン樹脂、クロロブレンゴム、ワックス、アルキッド樹脂、乾性油、ロジン等の熱軟化性、熱溶融性樹脂も用いることができる。前記材料のうち保護層又は基板表面ハードコート層に最も好ましい例としては、生産性に優れた紫外線硬化樹脂である。保護層又は基板表面ハードコート層の膜厚は通常0.01～30μm、好ましくは

0.05～10μmが適当である。本発明において、前記中間層、保護層、及び基板面ハードコート層には記録層の場合と同様に、安定剤、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤等を含有させることができる。

### 【0069】

【実施例】次に、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。実施例では、まず本発明による色素塩化合物の合成例を示し、次に得られた色素塩化合物を記録層に用いて記録特性を評価した結果を示す。ただし、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。

### 【0070】実施例1

No. A-1化合物1.00g(2.10mmol)をエタノール100mlに懸濁した。この懸濁液に5N-NaOH水溶液0.84ml(4.20mmol)を加えた後、コバルト(III)アセチルアセトナート0.37g(1.05mmol)を加え、80°Cで10時間反応させた。反応液を濃縮後、水100mlを加え、弱酸になるまで塩酸水溶液を加え、析出した沈殿物を沪過し、乾燥した。乾燥した沈殿物をDMF30mlに溶解した後、No. C-7化合物のヨウ化物を1.13g

(2. 10 mmol) 加え、150°Cで2時間反応させた。反応液を水300mlに注ぎ、析出した物質を沪別した。析出物質は乾燥後、クロマトグラフ法により精製した。充填材にはシリカゲルを用いた。色素塩化合物No. 1 (収率6.9%)を得た。

## 【0071】実施例2~6

実施例1で用いたコバルト塩の代わりに、アルミニウム塩、亜鉛塩、クロム塩、ニッケル塩、および銅塩を用 \*  
※

	化合物No.	アゾ色素	シアニン色素	金属塩	色素塩の有無
実施例1	No. 1	A-1	C-7	Co(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	有
実施例2	No. 2	A-1	C-7	Al(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	有
実施例3	—	A-1	C-7	Zn(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	無
実施例4	No. 3	A-1	C-7	Cr(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	有
実施例5	—	A-1	C-7	Ni(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	無
実施例6	—	A-1	C-7	Cu(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	無

## 【0074】実施例7

No. A-3化合物1.00g (2.47 mmol) をエタノール100mlに懸濁した。この懸濁液に5N-NaOH水溶液0.99ml (4.93 mmol) を加えた後、コバルト(III)アセチルアセトナート0.44g (1.24 mmol) を加え、80°Cで10時間反応させた。反応液を濃縮後、水100mlを加え、弱酸になるまで塩酸水溶液を加え、析出した沈殿物を沪過し、乾燥した。乾燥した沈殿物をDMF30mlに溶解した後、No. C-31化合物のヨウ化物を1.39g (2.47 mmol) 加え、150°Cで2時間反応させた。反応液を水300mlに注ぎ、析出した物質を沪別した。析出物質は乾燥後、クロマトグラフ法により精製した。充填材にはシリカゲルを用いた。色素塩化合物No. 4 (収率6.7%)を得た。

## 【0075】実施例8~14

※実施例7で用いたコバルト塩の代わりに、アルミニウム塩、クロム塩、鉄塩、マンガン塩、セリウム塩、ロジウム塩、および酸化チタン塩を用い、化学量論比を保つように同様に操作を行い、化合物No. 5~11を得た。

【0076】実施例7~14で得られたアゾ金属キレートとシアニン色素からなる色素塩及び比較例1のシアニン色素C-31の耐光性について評価した。結果を表10に示す。

<耐光テスト条件>化合物No. 4~11及びシアニン色素C-31をトリフルオロアルコールに溶解し、1.5w%の濃度になるように調整した色素溶液を、石英基板 (50mm×50mm×1mm) 上にスピンドルコート法により製膜した。これを耐光試験器 (4万Lux、Xe光)に入れ、その劣化定数を測定した。

## 【0077】

## 【表10】

	化合物No.	アゾ色素	シアニン色素	金属塩	劣化定数
実施例7	No. 4	A-3	C-31	Co(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-1.13×10 <sup>-7</sup>
実施例8	No. 5	A-3	C-31	Al(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-9.85×10 <sup>-6</sup>
実施例9	No. 6	A-3	C-31	Cr(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-1.02×10 <sup>-7</sup>
実施例10	No. 7	A-3	C-31	Fe(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-6.87×10 <sup>-6</sup>
実施例11	No. 8	A-3	C-31	Mn(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-5.54×10 <sup>-6</sup>
実施例12	No. 9	A-3	C-31	Ce(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	-5.33×10 <sup>-6</sup>
実施例13	No. 10	A-3	C-31	Rh(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-5.03×10 <sup>-6</sup>
実施例14	No. 11	A-3	C-31	TiO(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-6.28×10 <sup>-6</sup>
比較例1			C-31		-1.52×10 <sup>-4</sup>

## 【0078】実施例15

No. A-7化合物1.00g (2.47 mmol) をエタノール100mlに懸濁した。この懸濁液に5N-NaOH水溶液0.99ml (4.93 mmol) を加えた後、コバルト(III)アセチルアセトナート0.44g (1.24 mmol) を加え、80°Cで10時間反応させた。反応液を水300mlに注ぎ、析出した物質を沪別

★応させた。反応液を濃縮後、水100mlを加え、弱酸になるまで塩酸水溶液を加え、析出した沈殿物を沪過し、乾燥した。乾燥した沈殿物をDMF30mlに溶解した後、No. C-1化合物のヨウ化物を1.27g (2.47 mmol) 加え、150°Cで2時間反応させた。反応液を水300mlに注ぎ、析出した物質を沪別

29

した。析出物質は乾燥後、クロマトグラフ法により精製した。充填材にはシリカゲルを用いた。色素塩化合物No. 12(収率65%)を得た。

## 【0079】実施例16~20

実施例15で用いたシアニン色素C-1の代わりに、C-2、C-3、C-4、C-5、およびC-6を用い、化学量論比を保つように同様に操作を行い、化合物No. 13~17を得た。

【0080】<記録特性評価1>厚さ0.6mmの射出成形ポリカーボネート基板上に、フォトポリマーにて深さ1750Å、半値幅0.25μm、トラックピッチ0.74μmの案内溝を形成し、化合物No. 12~17の2, 2, 3, 3-テトラフルオロアロバノール溶液をスピナーペンで塗布し、厚さ900Åの記録層を形成し、\*

30

\*ついでスパッタ法により銀1200Åの反射層を設け、さらにその上にアクリル系フォトポリマーにて7μmの保護層を設けた後、厚さ0.6mmの射出成形ポリカーボネート平面基板をアクリル系フォトポリマーにて接着し、記録媒体とした。

<記録条件>この記録媒体にレーザー発振波長658nm、ビーム径1.0μmの半導体レーザー光を用い、トラッキングしながらE FM信号(線速3.5m/se c.)を記録し、発振波長658nmの半導体レーザーの連続光(再生パワー0.7mW)で再生し、再生波形を観察した。記録特性の評価結果を表11に示す。

## 【0081】

## 【表11】

	化合物 No.	(n, k)	反射率 (%)	変調度 (%)	ジッタ (%)
実施例 15	No. 12	(2.43, 0.11)	51	63	7.9
実施例 16	No. 13	(2.09, 0.18)	47	67	8.1
実施例 17	No. 14	(2.80, 0.01)	60	46	計測不能
実施例 18	No. 15	(1.92, 0.29)	43	69	12.5
実施例 19	No. 16	(2.68, 0.03)	53	65	8.3
実施例 20	No. 17	(1.64, 0.35)	40	71	計測不能

表11中、nは屈折率、kは消衰係数を表わす。

## 【0082】実施例21~28

実施例1~20と同様な操作を行い、化合物No. 18~25を得た。

【0083】<記録特性評価2>厚さ0.6mmの射出成形ポリカーボネート基板上に、フォトポリマーにて深さ1650Å、半値幅0.20μm、トラックピッチ0.74μmの案内溝を形成し、化合物No. 18~25の2, 2, 3, 3-テトラフルオロアロバノール溶液をスピナーペンで塗布し、厚さ900Åの記録層を形成し、ついでスパッタ法により銀1200Åの反射層を設け、さらにその上にアクリル系フォトポリマーにて7μmの※

\*保護層を設けた後、厚さ0.6mmの射出成形ポリカーボネート平面基板をアクリル系フォトポリマーにて接着し、記録媒体とした。

<記録条件>この記録媒体にレーザー発振波長658nm、ビーム径1.0μmの半導体レーザー光を用い、トラッキングしながらE FM信号(線速3.5m/se c.)を記録し、発振波長658nmの半導体レーザーの連続光(再生パワー0.7mW)で再生し、再生波形を観察した。記録特性の評価結果を表12に示す。

## 【0084】

## 【表12】

実施例	化合物 No.	アゾ 色素	シア ニン	減量の 傾き	減量開始 温度	記録 パワー	ジッタ
21	No. 18	A-2	C-13	2%	320°C	8.1mW	8.0%
22	No. 19	A-4	C-16	2%	356°C	9.3mW	8.5%
23	No. 20	A-5	C-19	3%	295°C	9.1mW	8.1%
24	No. 21	A-6	C-20	2%	280°C	7.8mW	7.6%
25	No. 22	A-2	C-22	4%	287°C	7.9mW	8.7%
26	No. 23	A-4	C-26	3%	254°C	8.0mW	9.0%
27	No. 24	A-5	C-30	4%	362°C	9.6mW	9.8%
28	No. 25	A-6	C-33	5%	340°C	8.3mW	8.9%

## 【0085】

★よれば、特定のアゾ金属キレートアニオン化合物とシアニン色素カチオン化合物とから得られた色素塩化合物を

【発明の効果】以上のように、請求項1の光記録媒体に★50ニン色素カチオン化合物とから得られた色素塩化合物を

31

用いたことから、670 nm以下の波長域のレーザー光で記録、再生が可能で、耐光性、保存安定性の優れた光記録媒体を得ることができる。

【0086】請求項2の光記録媒体によれば、上記アゾ金属キレートアニオン化合物における金属または金属酸化物の価数が3価であることから、安定なアゾ金属キレートアニオン化合物が生成し、種々のシアニン色素と容易に塩交換を行なうことができる。

【0087】請求項3の光記録媒体によれば、上記アゾ金属キレートアニオン化合物における金属原子がコバルトであることから、耐光性の優れた記録媒体を得ることができる。

【0088】請求項4の光記録媒体によれば、上記シアニン色素カチオン化合物の炭素と隣接の窒素原子を連結し芳香族性を有する環が、インドレニン環、チアゾリン環、またはオキサゾリン環であることから、記録感度の高い記録媒体を得ることができる。

【0089】請求項5の光記録媒体によれば、上記光記録媒体において、記録再生波長±5 nmの波長領域の光に対する記録層単層の屈折率nが $1.5 \leq n \leq 3.0$ であり、消衰係数kが $0.02 \leq k \leq 0.2$ であることから、安定した高反射率かつ高変調度で記録再生ができる光記録媒体を提供することができる。

【0090】請求項6の光記録媒体によれば、上記光記録媒体において、有機色素の熱重量分析における主減量過程での温度に対する減量の傾きが $2\%/\text{°C}$ 以上であることから、低ジッタで高密度記録ができる光記録媒体が得られる。

10

20

32

【0091】請求項7の光記録媒体によれば、上記光記録媒体において、有機色素の熱重量分析における主減量過程での総減量が30%以上で、かつ減量開始温度が350°C以下であることから、上記と同様、低ジッタで高密度記録ができる光記録媒体を得ることができる。

【0092】請求項8の光記録媒体によれば、上記光記録媒体において、基板上のトラックピッチが0.7~0.8 μmであり、溝幅が半幅で0.18~0.40 μmであることから、安定した記録及び再生のできる光記録媒体を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】有機色素の熱重量分析における減量特性を示すグラフ。

【図2】(a)~(d)は、いずれも光ディスクの層構成を示す概略断面図。

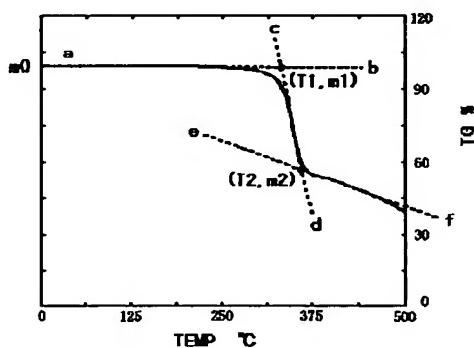
【図3】(a)~(c)は、いずれも光ディスクの層構成を示す概略断面図。

【図4】(a)~(c)は、いずれも光ディスクの層構成を示す概略断面図。

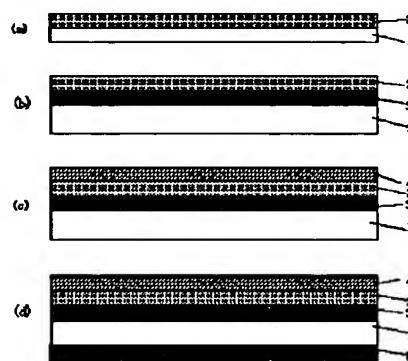
#### 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 記録層
- 3 下引き層
- 4 保護層
- 5 ハードコート層
- 6 金属反射層
- 7 保護基板
- 8 接着層

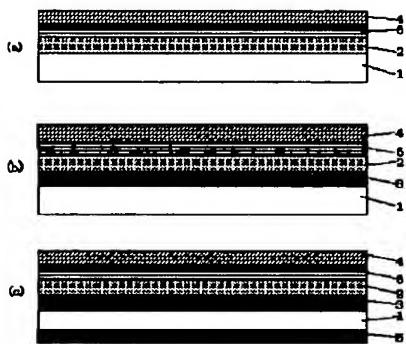
【図1】



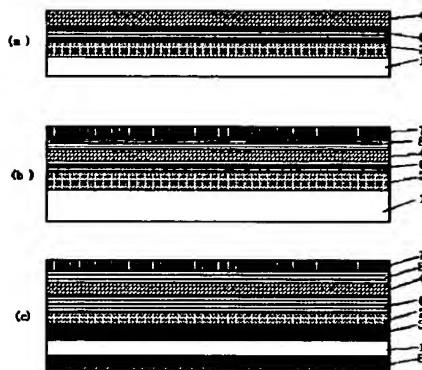
【図2】



【図3】



【図4】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.7

C 09 B 23/00  
45/44

識別記号

F I

C 09 B 45/44  
B 41 M 5/26

テマコード(参考)

Y

(72)発明者 戸村 辰也

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

F ターム(参考) 2H111 EA03 EA12 EA22 EA25 EA31

EA33 EA40 EA48 FB42 FB43

4H056 CA01 CC02 CC08 CE03 CE06

DD01 DD03 DD04 DD19 DD23

5D029 JA04 JC05 JC11 WB11 WB14

(72)発明者 野口 宗

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention] this invention -- a mass recordable compact disk and DVD-R etc. -- it is related with the optical recording medium used for the mass postscript optical disk for data. Moreover, the optical disk by this invention is applicable also as a mass optical card.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] Development of DVD-R is furthered as current and a next-generation mass optical disk. As a component engineering of the improvement in storage capacity for that, ED, such as short-wavelength-izing of the semiconductor laser for the record ingredient development for the formation of record pit very small, adoption of the image compression technology represented by MPEG 2, and a record pit readout, is required.

[0003] As semiconductor laser of a red wavelength region, although it was [ that the AlGaInP laser diode of 670nm band is only commercialized a bar code reader and for measuring instruments, and ], in connection with the densification of an optical disk, red laser is being used completely in an optical storage commercial scene until now. In the DVD drive, it is standardized as the light source on two wavelength of the laser diode of 635nm band and 650nm band. On the other hand, the DVD-ROM drive only for playbacks is commercialized by wavelength -650nm.

[0004] The most desirable DVD-R media under such a situation are the media which can be recorded and reproduced on the wavelength of 630-670nm. The optical recording medium which used the salt formation coloring matter of an azo system metallic complex anion and a cyanine dye cation for the recording layer is indicated noting that the record thru/or reproducing characteristics which was excellent in official reports, such as WO 98/29257, JP,2000-198273,A, and JP,2000-190642,A, in the wavelength chosen from 630-690nm is acquired. However, no these are necessarily enough in respect of lightfastness and preservation stability.

**[0005]**

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention was made in view of the above-mentioned background, and in the DVD-R disc system using the semiconductor laser which has oscillation wavelength in short wavelength compared with a system conventionally [ above-mentioned ], it can record, it can be reproduced, and it aims at offering the optical recording medium in which both lightfastness and preservation stability were moreover excellent.

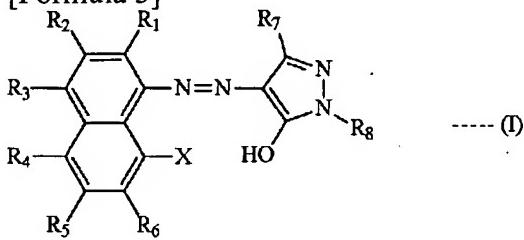
**[0006]**

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring in order to solve the above-mentioned technical problem, by considering as the recording layer which uses as a principal component the coloring matter which has specific structure, this invention person etc. found out that it could apply to the next-generation mass light disc system using semiconductor laser with an oscillation wavelength of 670nm or less, and resulted in this invention.

[0007] That is, according to this invention, in the optical recording medium which comes to prepare a recording layer on a substrate, the optical recording medium characterized by containing at least one

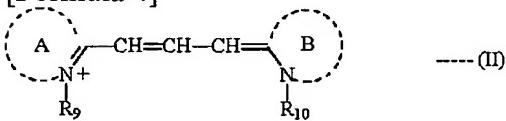
kind of coloring matter salt obtained from the cyanine dye cation compound shown by the azo metal chelate anion compound obtained from the azo compound shown by the following general formula (I) in a recording layer, metals and metallic oxides, or those salts and the following general formula (II) is offered in the first place.

[Formula 3]



the inside of a formula, and R1-R8 -- respectively -- independent -- a hydrogen atom, a halogen atom, and a nitro group -- The alkyl group which is not permuted [ a cyano group, a hydroxyl group, a carboxy group, the amino group, a permutation, or ], The heterocycle residue which is not permuted [ the aryl group which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or ], The aryl carbonyl group which is not permuted [ the alkyl carbonyl group which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or ], The aryloxy carbonyl group which is not permuted [ the alkyloxy carbonyl group which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or ], The aryl sulfonyl group which is not permuted [ the alkyl sulfonyl group which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or ], The aryl thio radical which is not permuted [ the alkylthio group which is not permuted / a permutation or /, a permutation or ], The aryl thio oxy-radical which is not permuted [ the alkylthio oxy-radical which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or ], The aryloxy group which is not permuted [ the alkyloxy radical which is not permuted / a permutation or / a permutation, or ], The arylamino radical which is not permuted [ the alkylamino radical which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or ], The aryl carbonylamino radical which is not permuted [ the alkyl carbonylamino radical which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or ], The aryl carbamoyl group which is not permuted [ the alkyl carbamoyl group which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or ], expressing the alkylamino SURUFINO radical or sulfonic group which is not permuted [ the alkyl SURUFINO radical which is not permuted / the alkenyl radical which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or /, a permutation, or ], X expresses the radical which has active hydrogen.

[Formula 4]



(A ring and B ring express among a formula the ring which connects carbon and an adjoining nitrogen atom independently, respectively, and has aromaticity, and R9 and R10 express independently the alkyl group which is not permuted [ a permutation or ], respectively.)

[0008] The second is provided with the first optical recording medium of the above characterized by the valence of the metal in an azo metal chelate anion compound or a metallic oxide being trivalent.

[0009] The third is provided with the above-mentioned first or the second optical recording medium characterized by the metal atom in an azo metal chelate anion compound being cobalt.

[0010] The above-mentioned first - the third one of the optical recording media with which the ring which connects the carbon of the cyanine dye cation compound expressed with said general formula (II) to the fourth and an adjoining nitrogen atom, and has aromaticity is characterized by being an India renin ring, a thiazoline ring, or an oxazoline ring (however, these condensing the benzene ring.) is offered.

[0011] The refractive index n of the recording layer monolayer to the light of a wavelength field with a record playback wavelength of \*\*5nm is  $1.5 \leq n \leq 3.0$ , and the fifth is provided with the above-

mentioned first characterized by an extinction coefficient k being  $0.02 \leq k \leq 0.2$  - the fourth one of optical recording media.

[0012] The above-mentioned first characterized [ sixth ] by the inclination of the loss in quantity to the temperature in the main loss-in-quantity process in the thermogravimetric analysis of organic coloring matter being 2%/degree C or more - the fifth one of optical recording media is offered.

[0013] The above-mentioned first characterized [ seventh ] by for the total loss in quantity in the main loss-in-quantity process in the thermogravimetric analysis of organic coloring matter being 30% or more, and loss-in-quantity initiation temperature being 350 degrees C or less - the sixth one of optical recording media is offered.

[0014] The eighth is provided with the above-mentioned first characterized by for the track pitch on a substrate being 0.7-0.8 micrometers, and a flute width being 0.18-0.40 micrometers in half-value width - the seventh one of optical recording media.

[0015]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained below at a detail. As mentioned above, the optical recording medium of this invention is characterized by having a recording layer containing at least one kind of coloring matter salt formed with the cyanine dye cation compound shown by the azo system azo metal chelate anion compound using the azo compound shown by said general formula (I), and said general formula (II).

[0016] First, the above-mentioned coloring matter salt is explained. In the azo compound shown by said general formula (I) the inside R1-R8 of a formula independently, respectively A hydrogen atom, A halogen atom, a nitro group, a cyano group, a hydroxyl group, a carboxy group, the amino group, The aryl group which is not permuted [ the alkyl group which is not permuted / a permutation or /, a permutation or ], The alkyl carbonyl group which is not permuted [ the heterocycle residue which is not permuted / a permutation or /, a permutation or ], The alkyloxy carbonyl group which is not permuted [ the aryl carbonyl group which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or ], The alkyl sulfonyl group which is not permuted [ the aryloxy carbonyl group which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or ], The alkylthio group which is not permuted [ the aryl sulfonyl group which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or ], The alkylthio oxy-radical which is not permuted [ the aryl thio radical which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or ], The alkyloxy radical which is not permuted [ the aryl thio oxy-radical which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or ], The alkylamino radical which is not permuted [ the aryloxy group which is not permuted / a permutation or /, a permutation or ], The alkyl carbonylamino radical which is not permuted [ the arylamino radical which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or ], The alkyl carbamoyl group which is not permuted [ the aryl carbonylamino radical which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or ], Expressing the alkylamino SURUFINO radical or sulfonic group which is not permuted [ the alkyl SURUFINO radical which is not permuted / the alkenyl radical which is not permuted / the aryl carbamoyl group which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or ], X expresses the radical which has active hydrogen.

[0017] As for the example of said halogen atom, a fluorine, chlorine, a bromine, iodine, etc. are mentioned.

[0018] The example of said alkyl group A methyl group, an ethyl group, n-propyl group, n-butyl, n-pentyl radical, n-hexyl group, n-heptyl radical, First-class alkyl groups, such as n-octyl radical, n-nonyl radical, and n-decyl group, An isobutyl radical, an isoamyl radical, 2-methylbutyl radical, 2-methyl pentyl radical, 3-methyl pentyl radical, 4-methyl pentyl radical, 2-ethyl butyl, 2-methyl hexyl group, 3-methyl hexyl group, 4-methyl hexyl group, 5-methyl hexyl group, 2-ethyl pentyl radical, 3-ethyl pentyl radical, 2-methyl heptyl radical, 3-methyl heptyl radical, 4-methyl heptyl radical, 5-methyl heptyl radical, a 2-ethylhexyl radical, a 3-ethylhexyl radical, An isopropyl group, sec-butyl, 1-ethyl propyl group, 1-methylbutyl radical, 1, 2-dimethyl propyl group, 1-methyl heptyl radical, 1-ethyl butyl, 1, 3-dimethyl butyl, 1, 2-dimethyl butyl, a 1-ethyl-2-methylpropyl radical, 1-methyl hexyl group, 1-ethyl heptyl radical, 1-propyl butyl, A 1-isopropyl-2-methylpropyl radical, a 1-ethyl-2-methylbutyl radical, A 1-ethyl-2-methylbutyl radical, a 1-propyl-2-methylpropyl radical, 1-methyl heptyl radical, a 1-

ethylhexyl radical, 1-propyl pentyl radical, 1-isopropyl pentyl radical, a 1-isopropyl-2-methylbutyl radical, A 1-isopropyl-3-methylbutyl radical, 1-methyl octyl radical, 1-ethyl heptyl radical, The second class alkyl groups, such as 1-propyl hexyl group and a 1-isobutyl-3-methylbutyl radical, A neopentyl radical, tert-butyl, a tert-hexyl group, a tert-amyl group, The third class alkyl groups, such as a tert-octyl radical, a cyclohexyl radical, 4-methylcyclohexyl radical, Cycloalkyl radicals, such as 4-ethyl cyclohexyl radical, a 4-tert-butyl cyclohexyl radical, 4-(2-ethylhexyl) cyclohexyl radical, a bornyl radical, and an isobornyl radical (adamantane radical), etc. are mentioned. furthermore, these first classes and the second class alkyl group -- the heterocycle residue which is not permuted [ the aryl group which is not permuted / a hydroxyl group a halogen atom, a nitro group, a carboxy group, a cyano group, a permutation, or /, a permutation, or ] -- with, you may permute and may permute by the aforementioned alkyl group through atoms, such as oxygen, sulfur, and nitrogen. As an alkyl group permuted through oxygen A methoxymethyl radical, a methoxy ethyl group, an ethoxy methyl group, an ethoxyethyl radical, A buoxy ethyl group, an ethoxy ethoxyethyl radical, a phenoxy ethyl group, A methoxy propyl group, an ethoxy propyl group, a piperidino radical, a morpholino radical, etc. as an alkyl group permuted through sulfur As an alkyl group by which the methylthio ethyl group, the ethyl thio ethyl group, the ethyl thio propyl group, the phenylthio ethyl group, etc. are permuted through nitrogen, a dimethylaminoethyl radical, a diethylaminoethyl radical, a diethylamino propyl group, etc. are mentioned.

[0019] As for the example of said aryl group, a phenyl group, a pentalenyl radical, an indenyl group, a naphthyl group, an azulenyl radical, a hepta-RENIRU radical, a BIFE elm nil radical, a phenalenyl radical, a phenan TORENIRU radical, an anthracenyl group, a TORIFE elm nil radical, a pyrenyl radical, etc. are mentioned.

[0020] As for the example of said heterocycle residue, an indolyl radical, a furil radical, a thienyl group, a pyridyl radical, a piperidyl radical, a quinolyl radical, an iso quinolyl radical, a piperidino radical, a morpholino radical, a pyrrolyl radical, etc. are mentioned.

[0021] The example of said alkyl carbonyl group can give the above-mentioned example as an example of an alkyl group that what is necessary is just that by which the alkyl group which is not permuted [ a direct permutation or ] is combined with the carbon atom of a carbonyl group.

[0022] The example of said aryl carbonyl group can give the above-mentioned example as an example of an aryl group that what is necessary is just that by which the aryl group which is not permuted [ a direct permutation or ] is combined with the carbon atom of a carbonyl group.

[0023] The example of said alkyloxy carbonyl group can give the above-mentioned example as an example of an alkyl group that what is necessary is just that by which the alkyl group which is not permuted [ a direct permutation or ] is combined with the oxygen atom of an oxy-carbonyl group.

[0024] The example of said aryloxy carbonyl group can give the above-mentioned example as an example of an aryl group that what is necessary is just that by which the aryl group which is not permuted [ a direct permutation or ] is combined with the oxygen atom of an oxy-carbonyl group.

[0025] The example of said alkyl sulfonyl group can give the above-mentioned example as an example of an alkyl group that what is necessary is just that by which the alkyl group which is not permuted [ a direct permutation or ] is combined with the sulfur atom of a sulfonyl group.

[0026] The example of said aryl sulfonyl group can give the above-mentioned example as an example of an aryl group that what is necessary is just that by which the aryl group which is not permuted [ a direct permutation or ] is combined with the sulfur atom of a sulfonyl group.

[0027] The example of said ARUKICHI0 radical and an alkylthio oxy-radical can give the above-mentioned example as an example of an alkyl group that what is necessary is just that by which the alkyl group which is not permuted [ a direct permutation or ] is combined with the sulfur atom.

[0028] The example of said aryl thio radical and an aryl thio oxy-radical can give the above-mentioned example as an example of an aryl group that what is necessary is just that by which the aryl group which is not permuted [ a direct permutation or ] is combined with the sulfur atom.

[0029] The example of said alkyloxy radical can give the above-mentioned example as an example of an alkyl group that what is necessary is just that by which the alkyl group which is not permuted [ a direct

permutation or ] is combined with the oxygen atom.

[0030] The example of said aryloxy group can give the above-mentioned example as an example of an aryl group that what is necessary is just that by which the aryl group which is not permuted [ a direct permutation or ] is combined with the oxygen atom.

[0031] The example of said alkylamino radical can give the above-mentioned example as an example of an alkyl group that what is necessary is just that by which the alkyl group which is not permuted [ a direct permutation or ] is combined with the nitrogen atom.

[0032] The example of said arylamino radical can give the above-mentioned example as an example of an aryl group that what is necessary is just that by which the aryl group which is not permuted [ a direct permutation or ] is combined with the nitrogen atom.

[0033] The example of said alkyl carbonylamino radical can give the above-mentioned example as an example of an alkyl group that what is necessary is just that by which the alkyl group which is not permuted [ a direct permutation or ] is combined with the carbon atom of a carbonylamino radical.

[0034] The example of said aryl carbonylamino radical can give the above-mentioned example as an example of an aryl group that what is necessary is just that by which the aryl group which is not permuted [ a direct permutation or ] is combined with the carbon atom of a carbonylamino radical.

[0035] The example of said alkyl carbamoyl group can give the above-mentioned example as an example of an alkyl group that what is necessary is just that by which the alkyl group which is not permuted [ a hydrogen atom, a permutation, or ] is directly combined with the nitrogen atom of a carbamoyl group independently, respectively.

[0036] The example of said aryl carbamoyl group can give the above-mentioned example as an example of an aryl group that what is necessary is just that by which the aryl group which is not permuted [ a hydrogen atom, a permutation, or ] is directly combined with the nitrogen atom of a carbamoyl group independently, respectively.

[0037] The example of said alkyl SURUFINO radical can give the above-mentioned example as an example of an alkyl group that what is necessary is just that by which the alkyl group which is not permuted [ a direct permutation or ] is combined with the sulfur atom of a SURUFINO radical.

[0038] The example of said alkylamino SURUFINO radical can give the above-mentioned example as an example of an alkylamino radical that what is necessary is just that by which the alkylamino radical which is not permuted [ a direct permutation or ] is combined with the sulfur atom of a SURUFINO radical.

[0039] The example of a radical of having said active hydrogen can mention a hydroxyl group, the amino group, a carboxy group, an alkylamino radical, and the alkyl SURUFINO amino group.

[0040] The azo compound shown by said general formula (I) acts easily with a divalent or trivalent metal, metallic oxides, or those salts, and generates a chelate compound. In order to generate a stable azo metal chelate anion compound here, it is desirable to use that whose valence of a metal or a metallic oxide is trivalent. Azo dye and the azo metal chelate anion compound with which trivalent metal etc. is constituted by the ratio of 2:1 can be isolated to stability, can carry out salt exchange to various cyanine dye easily, and can generate the material for optical recording of this invention.

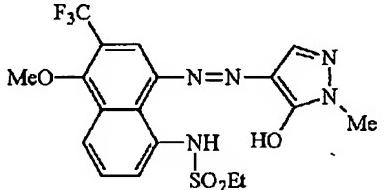
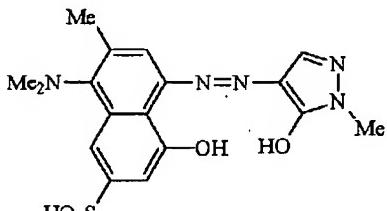
[0041] Although the valence of a metal or a metallic oxide is trivalent, titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, JIRIKONIUMU, niobium, molybdenum, theque NENIUMU, a ruthenium, a rhodium, palladium, a vanadium oxide, titanium oxide, etc. give an example, and it is \*\*\*\*. Also in this, cobalt is desirable in respect of the optical property as material for optical recording of an azo metal chelate anion compound.

[0042] The example of azo dye expressed with a general formula (I) is shown in Table 1 - 2.

[Table 1]

A-1	
A-2	
A-3	
A-4	
A-5	

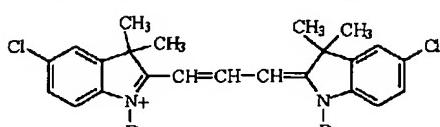
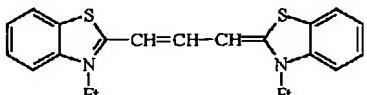
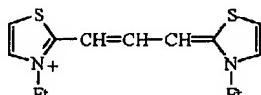
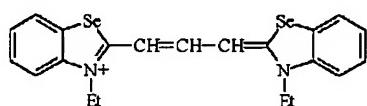
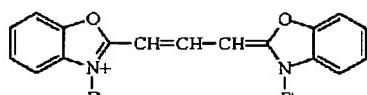
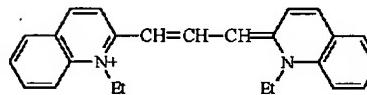
[0043]  
 [Table 2]

A-6	
A-7	

[0044] In the cyanine dye cation compound shown by said general formula (II), A ring in a formula and B ring express the ring which connects carbon and an adjoining nitrogen atom independently, respectively, and has aromaticity, and R9 and R10 express independently the alkyl group which is not permuted [ a permutation or ], respectively.

[0045] The example of a cyanine dye cation compound expressed with a general formula (II) is expressed to Table 3 - 8.

[Table 3]

C-1	
C-2	
C-3	
C-4	
C-5	
C-6	

[0046]  
 [Table 4]

C-7	
C-8	
C-9	
C-10	
C-11	
C-12	

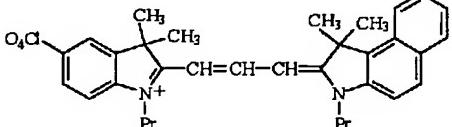
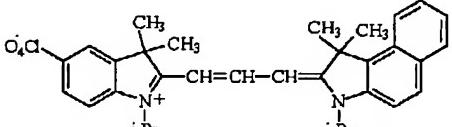
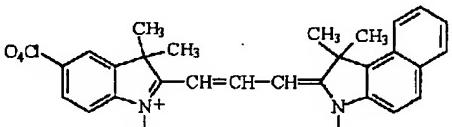
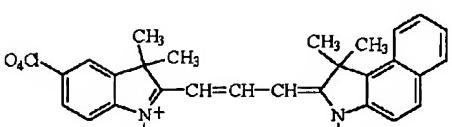
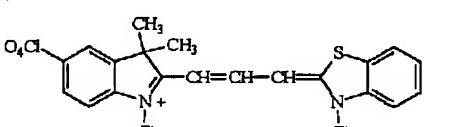
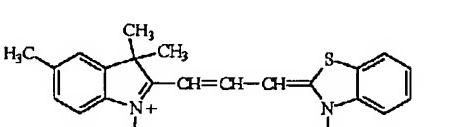
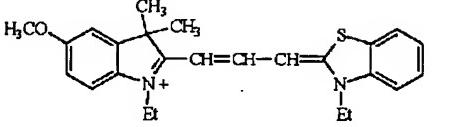
[0047]  
[Table 5]

C-13	
C-14	
C-15	
C-16	
C-17	
C-18	
C-19	

[0048]  
 [Table 6]

C-20	
C-21	
C-22	
C-23	
C-24	
C-25	
C-26	

[0049]  
[Table 7]

C-27	
C-28	
C-29	
C-30	
C-31	
C-32	
C-33	

[0050]  
[Table 8]

C-34	
C-35	
C-36	
C-37	
C-38	
C-39	
C-40	

[0051] By considering as the coloring matter salt which consists of an azo metal chelate anion compound and a cyanine cation compound, the lightfastness which is the weak spot of styryl coloring matter can improve remarkably, and it can be used as optical recording material which was excellent an optical property, lightfastness, and in respect of solubility. Moreover, when this record ingredient is used for DVD, as a result of verifying the solubility to the light stability of an ingredient, the record sensibility in record wavelength, and a spreading solvent, as a metal kind, lightfastness of cobalt improved most and it became clear that the cyanine cation compound which consists of an India renin ring, a thiazoline ring, or an oxazoline ring has the highest record sensibility.

[0052] Next, the configuration of the optical recording medium of this invention is explained. An optical property and a thermal property are mentioned as an item required to constitute a recording layer. Conditions required for an optical property require that it should have a big absorption band in a short wavelength side to 630nm - 690nm which is record playback wavelength, and record playback wavelength should be near the long wavelength edge of this absorption band. This means having the big refractive index which is record playback wavelength, and an extinction coefficient by 630nm - 690nm. The refractive index n of the recording layer monolayer to the wave range light near [ near the record playback wavelength ] the long wavelength is 3.0 or less [ 1.5 or more ], and, specifically, it is desirable that an extinction coefficient k is in or more 0.02 0.2 or less range. Since it becomes an error even if it is

a record playback wavelength field, since a wavelength dependency becomes high too much when n exceeds 3.0 preferably since sufficient optical change is hard to be obtained when n is less than 1.5, and a record modulation factor becomes low, it is not desirable. Moreover, preferably, since record sensibility worsens when k is less than 0.02, since it becomes difficult to obtain 50% or more of reflection factor when k exceeds 0.2, it is not desirable.

[0053] Required conditions need for weight loss in quantity in the main loss-in-quantity process in thermogravimetric analysis to be sudden to temperature thermally. It is because the main loss-in-quantity process decomposes the organic material film and the Records Department in a lifting and optical semantics is formed in reduction in thickness, and change of an optical constant. Therefore, since weight loss in quantity of the main loss-in-quantity process will be formed over the temperature requirement where this is large to temperature when quiet, it becomes very disadvantageous when making the Records Department of high density form. Also when the ingredient with which two or more processes of weight loss in quantity exist by the same reason is used, it is disadvantageous for high density correspondence.

[0054] In this invention, the rate of loss in quantity calls the greatest thing the main loss-in-quantity process among some weight loss-in-quantity processes. In this invention, it asks for the inclination of weight loss in quantity as follows. As shown in drawing 1, the temperature up of the organic coloring matter of mass M0 is carried out by 10 degrees C / min. under nitrogen-gas-atmosphere mind. According to this temperature up, if mass decreases a minute amount every, shows the weight loss-in-quantity line of straight-line a-b mostly and reaches a certain temperature, it will cause a rapid weight reduction and will cause weight loss in quantity along with straight-line c-d mostly. If it furthermore continues raising temperature, rapid loss in quantity of mass will be completed, and weight reduction which met straight-line e-f mostly is caused. Residual weight [ as opposed to T2 (degree C) and the initial mass M0 for temperature / in / for residual weight / as opposed to T1 (degree C) and the initial mass M0 for the temperature in the intersection of straight-line a-b and straight-line c-d / m1 and the intersection of (%) and straight-line c-d and straight-line e-f ] is now set to m2 (%). T1 and loss-in-quantity termination temperature are set to T2 by loss-in-quantity initiation temperature, the inclination of weight loss in quantity is the value shown by  $((m_1 - m_2) \%) / (T_2 - T_1)$  (degree C), and the rate of weight loss in quantity to an initial mass is shown by  $((m_1 - m_2) \%)$ .

[0055] It is desirable that the inclination of the weight loss in quantity in the main loss-in-quantity process is 2%/degree C or more as a record ingredient (organic coloring matter) which will be used for an optical information record medium if based on the above-mentioned definition. If the record ingredient whose inclination of this weight loss in quantity is less than 2%/degree C is used, since it will become difficult for the breadth of the Records Department to become large and to form the short Records Department, it is unsuitable for an information record medium. Moreover, as for the weight percentage reduction in the main loss-in-quantity process, it is desirable that it is 30% or more. A good record modulation factor and record sensibility may not be obtained as it is less than 30%.

[0056] Furthermore, conditions required for a thermal property require that the loss-in-quantity initiation temperature T1 should be in a certain temperature requirement. It is desirable that loss-in-quantity initiation temperature is specifically 350 degrees C or less, and it is desirable that it is in the range of 200-350 degrees C more preferably. If lower [ if loss-in-quantity initiation temperature is higher than 350 degrees C it becomes / the power of a record laser beam / high and is not practical, and ] than 200 degrees C, record stability, such as causing playback degradation, will get worse.

[0057] 0.7-0.8 micrometers has a desirable track pitch on a substrate, and, as for conditions required for a substrate configuration, it is desirable that a flute width is 0.20-0.36 micrometers in half-value width. The substrate usually has the guide rail with a depth of 1000-2500A. Although a track pitch is 0.7-1.0 micrometers, for the application of high-capacity-izing, its 0.7-0.8 micrometers are usually desirable. 0.18-0.40 micrometers of a flute width are desirable at half-value width. There is a possibility that it may become difficult to obtain sufficient tracking error signal strength in less than 0.18 micrometers. Moreover, when exceeding 0.40 micrometers, since the Records Department breadth-comes to be easy horizontally when it records, it is not desirable.

[0058] 1. The optical recording medium of configuration this invention of an optical recording medium is good also as structure of the media for CD-R which consists of the structure (good also considering drawing 3 as two-sheet lamination \*\*\*\*\* Ayr sandwiches or adhesion lamination structure) and drawing 4 of drawing 3 which is the usual write once optical disk.

[0059] 2. Make into basic structure structure where the 1st substrate and the 2nd substrate were made to rival with adhesives through a recording layer as a configuration of the need property of each class, and the optical recording medium of example this invention of a component. An organic-coloring-matter layer monolayer is sufficient as it, and in order that a recording layer may raise a reflection factor, the laminating of an organic-coloring-matter layer and a metallic reflective layer is sufficient as it. The configuration which could \*\*\*\* through the under-coating layer or the protective layer, and laminated them for the improvement in functional may be used between a recording layer and a substrate.

A /organic-coloring-matter layer / metallic reflective layer / protective layer / glue line / the 2nd set plate structure is most used for usual the 1st substrate.

[0060] Only when performing record playback from a substrate side as a need property of a <substrate> substrate, it must be transparent to the laser light used, and a substrate does not need to be transparent when performing record and playback from a recording layer side. Therefore, in this invention, if only the 2nd substrate in the example of the layer structure indicated previously is transparent when only one layer uses a substrate, the transparency of the 1st substrate and opacity will not ask. As a substrate ingredient, plastics, such as polyester, acrylic resin, a polyamide, polycarbonate resin, polyolefin resin, phenol resin, an epoxy resin, and polyimide, glass, a ceramic, or a metal can be used. In addition, when only one layer uses a substrate, or when using two substrates by the shape of sandwiches, the pre format of an address signal etc. needs to be formed in the front face of the 1st substrate in the example of the layer structure indicated previously at the guide rail for tracking, the guidance pit, and the pan.

[0061] The layer prepared including the <interlayer> under-coating layer etc. in addition to the substrate, the recording layer, the reflecting layer, and the protective layer will be called an interlayer here. This middle class is used for the purpose of formation of improvement in the preservation stability of barriers, such as adhesive improvement, (a) (b) water, or gas, and the (c) recording layer, improvement in the (d) reflection factor, protection of the substrate from the (e) solvent and a recording layer, the (f) guide rail, a guidance pit pre format, etc., etc. As opposed to the purpose of (a) Polymeric materials, for example, ionomer resin, polyamide resin, Can use various high polymers, such as vinyl system resin, natural resin, naturally-occurring polymers, silicone, and liquid rubber, a silane coupling agent, etc., and the purpose of (b) and (c) is received. Metals, such as an inorganic compound, for example, SiO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, SiO, TiO<sub>2</sub>, ZnO, TiN, SiN, etc., or semimetal, for example, Zn, Cu, nickel, Cr, germanium, Se, Au, Ag, aluminum, etc., can be used in addition to said polymeric materials. Moreover, to the purpose of (d), a metal, for example, aluminum, Ag, etc., the organic thin film which has metallic luster, for example, methine dye, a xanthene system color, etc. can be used, and ultraviolet-rays hardening resin, heat-curing resin, thermoplastics, etc. can be used to the purpose of (e) and (f). 0.01-30-micrometer 0.05-10 micrometers are usually preferably suitable for the thickness of an under-coating layer.

[0062] A <recording layer> recording layer produces a certain optical change by the exposure of laser light, and can record information by that change, in this recording layer, it is required for the coloring matter of this invention to contain, and the coloring matter of this invention may be used in one sort or two sorts or more of combination in formation of a recording layer. Furthermore, said coloring matter of this invention may be mixed or laminated with other organic coloring matter and a metal, and metallic compounds for the purpose of improvement, such as an optical property, record sensibility, and a signal property. As an example of other organic coloring matter, poly methine coloring matter, a naphthalocyanine system, a phthalocyanine system, a squarylium system, a crocodile NIUMU system, a pyrylium system, a naphthoquinone system, an entree quinone (indanthrene) system, a xanthene system, a triphenylmethane color system, an azulene system, a TETORE hydronium choline system, a phenanthrene system, a TORIFENO thiazin system color, metal chelate compound, etc. are mentioned, the aforementioned color may be used independently, and it is good as for two or more sorts of

combination.

[0063] Moreover, distributed mixing \*\*\*\* can also use a metal and metallic compounds, for example, In, Te, Bi, Se, Sb, germanium, Sn, aluminum, Be, TeO<sub>2</sub>, SnO, As, Cd, etc., with the gestalt of a laminating into said color. Furthermore, into said color, distributed mixing may be carried out, and a various ingredient or various silane coupling agents, such as polymeric materials, for example, ionomer resin, polyamide system resin, vinyl system resin, naturally-occurring polymers, silicone, and liquid rubber, etc. may be used, or it can use for the purpose of property amelioration together with a stabilizer (for example, transition metal complex), a dispersant, a flame retarder, lubricant, an antistatic agent, a surfactant, a plasticizer, etc.

[0064] The usual means, such as vacuum evaporationo, sputtering, CVD, or solution spreading, can perform formation of a recording layer. When using the applying method, said color etc. is dissolved in an organic solvent etc. and it is carried out by the coating method of common use, such as a spray, roller coating, dipping, and spin coating.

[0065] Generally as an organic solvent used, alcohols, such as a methanol, ethanol, and isopropanol, Ketones, such as an acetone, a methyl ethyl ketone, and a cyclohexanone, N,N-dimethylformamide, Sulfoxides, such as amides, such as N,N-dimethylacetamide, and dimethyl sulfoxide Ether, such as a tetrahydrofuran, dioxane, diethylether, and ethylene glycol monomethyl ether, Ester, such as methyl acetate and ethyl acetate, chloroform, a methylene chloride, Aliphatic series halogenated hydrocarbon, such as a dichloroethane, a carbon tetrachloride, and trichloroethane Or hydrocarbons, such as cellosolves, such as aromatic series, such as benzene, a xylene, monochlorobenzene, and a dichlorobenzene, methoxy ethanol, and ethoxy ethanol, a hexane, a pentane, a cyclohexane, and a methylcyclohexane, can be used.

[0066] 100A - 10 micrometers 200A - 2000A is usually preferably suitable for the thickness of a recording layer.

[0067] The ingredient of a <metallic reflective layer> metallic reflective layer has Au, Ag, and most desirable aluminum\*\* from the point of a reflection factor and productivity, although a metal, semimetal, etc. from which a high reflection factor is obtained alone and which are hard to be corroded are mentioned and Au, Ag, Cr, nickel, aluminum, Fe, Sn, etc. are mentioned as an example of an ingredient, and these metals and semimetal may be used independently and are good also as two sorts of alloys. Vacuum evaporationo, a SUPPATA ring, etc. are mentioned as a film forming method, and 50-5000A is usually 100-3000A preferably as thickness.

[0068] A <protective layer and substrate surface rebound ace court layer> protective layer or a substrate surface rebound ace court layer is used for the purpose of improvement in the preservation stability of the (b) recording layer (reflective absorption layer) which protects the (a) recording layer (reflective absorption layer) from a blemish, dust, dirt, etc., improvement in the (c) reflection factor, etc. The ingredient shown to said interlayer can be used to these purposes. Moreover, as an inorganic material, SiO and SiO<sub>2</sub> grade can also be used and heat softening properties, such as polymethyl acrylate, a polycarbonate, an epoxy resin, polystyrene, polyester resin, vinyl resin, a cellulose, aliphatic hydrocarbon resin, aroma group hydrocarbon resin, natural rubber, styrene butadiene resins, chloroprene rubber, a wax, an alkyd resin, drying oil, and rosin, and thermofusion nature resin can also be used as an organic material. As most desirable example in a protective layer or a substrate surface rebound ace court layer, it is ultraviolet-rays hardening resin excellent in productivity among said ingredients. 0.01-30-micrometer 0.05-10 micrometers are usually preferably suitable for the thickness of a protective layer or a substrate surface rebound ace court layer. Said interlayer, a protective layer, and a substrate side rebound ace court layer can be made to contain a stabilizer, a dispersant, a flame retarder, lubricant, an antistatic agent, a surfactant, a plasticizer, etc. like the case of a recording layer in this invention.

[0069]

[Example] Next, an example explains this invention to a detail further. An example shows the synthetic example of the coloring matter salt compound by this invention first, and shows the result of having used for the recording layer the coloring matter salt compound obtained next, and having evaluated the recording characteristic. However, this invention is not limited by the following examples.

[0070] 1.00g (2.10mmol) of A-example 1No.1 compounds was suspended in ethanol 100ml. After adding 0.84ml (4.20mmol) of 5 N-NaOH water solutions to this suspension, cobalt (III) acetylacetonato 0.37g (1.05mmol) was added, and it was made to react at 80 degrees C for 10 hours. 100ml of water was added after condensing reaction mixture, the precipitate which added the hydrochloric-acid water solution and deposited was filtered until it became weak acid, and it dried. After dissolving the dry precipitate in DMF30ml, 1.13g (2.10mmol) of iodides of C-No.7 compound was added, and they were made to react at 150 degrees C for 2 hours. 300ml of water was filled with reaction mixture, and the depositing matter was carried out the \*\* exception. The quality of a sludge was refined with chromatography after desiccation. Silica gel was used for the filler. Coloring matter salt compound No.1 (69% of yield) was obtained.

[0071] Instead of the cobalt salt used in the two to example 6 example 1, an aluminum salt, zinc salt, chromium salt, nickel salt, and copper salt were used, and it was similarly operated so that stoichiometry might be maintained.

[0072] It evaluated about existence (existence) of the coloring matter salt formed with the azo metal chelate compound and cyanine dye of the compound obtained in the above-mentioned examples 1-6. An evaluation result is shown in Table 9.

[0073]

[Table 9]

	化合物No.	アゾ色素	シアニン色素	金属塩	色素塩の有無
実施例 1	No. 1	A-1	C-7	Co (CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	有
実施例 2	No. 2	A-1	C-7	Al (CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	有
実施例 3	—	A-1	C-7	Zn (CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	無
実施例 4	No. 3	A-1	C-7	Cr (CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	有
実施例 5	—	A-1	C-7	Ni (CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	無
実施例 6	—	A-1	C-7	Cu (CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	無

[0074] 1.00g (2.47mmol) of A-example 7No.3 compounds was suspended in ethanol 100ml. After adding 0.99ml (4.93mmol) of 5 N-NaOH water solutions to this suspension, cobalt (III) acetylacetonato 0.44g (1.24mmol) was added, and it was made to react at 80 degrees C for 10 hours. 100ml of water was added after condensing reaction mixture, the precipitate which added the hydrochloric-acid water solution and deposited was filtered until it became weak acid, and it dried. After dissolving the dry precipitate in DMF30ml, 1.39g (2.47mmol) of iodides of C-No.31 compound was added, and they were made to react at 150 degrees C for 2 hours. 300ml of water was filled with reaction mixture, and the depositing matter was carried out the \*\* exception. The quality of a sludge was refined with chromatography after desiccation. Silica gel was used for the filler. Coloring matter salt compound No.4 (67% of yield) were obtained.

[0075] An aluminum salt, chromium salt, iron salt, manganese salt, the cerium salt, the rhodium salt, and the titanium oxide salt were used, instead of the cobalt salt used in the eight to example 14 example 7, it was similarly operated so that stoichiometry might be maintained, and compound No.5-11 were obtained.

[0076] It evaluated about the lightfastness of the cyanine dye C-31 of the coloring matter salt which consists of an azo metal chelate obtained in the examples 7-14, and cyanine dye, and the example 1 of a comparison. A result is shown in Table 10.

<Light-proof test-condition> compound No.4-11 and cyanine dye C-31 were dissolved in the truffe RORORARU call, and the coloring matter solution adjusted so that it might become 1.5w% of concentration was produced with the spin coat method on the quartz substrate (50mmx50mmx1mm). This was put into the fading-test machine (40,000Lux, Xe light), and the degradation constant was measured.

[0077]

[Table 10]

	化合物No.	アソ色素	シアニン色素	金属塩	劣化定数
実施例 7	No. 4	A-3	C-31	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$	$-1.13 \times 10^{-7}$
実施例 8	No. 5	A-3	C-31	$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$	$-9.85 \times 10^{-6}$
実施例 9	No. 6	A-3	C-31	$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$	$-1.02 \times 10^{-7}$
実施例 10	No. 7	A-3	C-31	$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$	$-6.87 \times 10^{-8}$
実施例 11	No. 8	A-3	C-31	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$	$-5.54 \times 10^{-8}$
実施例 12	No. 9	A-3	C-31	$\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$-5.33 \times 10^{-8}$
実施例 13	No. 10	A-3	C-31	$\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$	$-5.03 \times 10^{-6}$
実施例 14	No. 11	A-3	C-31	$\text{TiO}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$	$-6.28 \times 10^{-8}$
比較例 1			C-31		$-1.52 \times 10^{-4}$

[0078] 1.00g (2.47mmol) of A-example 15No.7 compounds was suspended in ethanol 100ml. After adding 0.99ml (4.93mmol) of 5 N-NaOH water solutions to this suspension, cobalt (III) acetylacetonato 0.44g (1.24mmol) was added, and it was made to react at 80 degrees C for 10 hours. 100ml of water was added after condensing reaction mixture, the precipitate which added the hydrochloric-acid water solution and deposited was filtered until it became weak acid, and it dried. After dissolving the dry precipitate in DMF30ml, 1.27g (2.47mmol) of iodides of C-No.1 compound was added, and they were made to react at 150 degrees C for 2 hours. 300ml of water was filled with reaction mixture, and the depositing matter was carried out the \*\* exception. The quality of a sludge was refined with chromatography after desiccation. Silica gel was used for the filler. Coloring matter salt compound No.12 (65% of yield) were obtained.

[0079] C-2, C-3, C-4, C-5, and C-6 were used, instead of the cyanine dye C-1 used in the 16 to example 20 example 15, it was similarly operated so that stoichiometry might be maintained, and compound No.13-17 were obtained.

[0080] On an injection-molding polycarbonate substrate with a <recording characteristic evaluation 1> thickness of 0.6mm A depth of 1750A, the half-value width of 0.25 micrometers, and a track pitch 0.74micrometer guide rail are formed in a photopolymer. Spinner spreading of 2, 2 and 3 of compound No.12-17, and the 3-tetrafluoro propanol solution is carried out. Form a recording layer with a thickness of 900A and, subsequently the reflecting layer of 1200A of silver is prepared by the spatter. After preparing a 7-micrometer protective layer in an acrylic photopolymer on it furthermore, the injection-molding polycarbonate flat-surface substrate with a thickness of 0.6mm was pasted up in the acrylic photopolymer, and it considered as the record medium.

<Record conditions> The EFM signal (linear velocity 3.5m/sec.) was recorded using and carrying out the tracking of the semiconductor laser light with a laser oscillation wavelength [ of 658nm ], and a beam diameter of 1.0 micrometers to this record medium, it reproduced with the continuation light (playback power 0.7mW) of semiconductor laser with an oscillation wavelength of 658nm, and the playback wave was observed. The evaluation result of a recording characteristic is shown in Table 11.

[0081]

[Table 11]

	化合物 No.	(n, k)	反射率 (%)	変調度 (%)	ジッタ (%)
実施例 15	No. 12	(2.43, 0.11)	51	63	7.9
実施例 16	No. 13	(2.09, 0.18)	47	67	8.1
実施例 17	No. 14	(2.80, 0.01)	60	46	計測不能
実施例 18	No. 15	(1.92, 0.29)	43	69	12.5
実施例 19	No. 16	(2.68, 0.03)	53	65	8.3
実施例 20	No. 17	(1.64, 0.35)	40	71	計測不能

表 11 中、n は屈折率、k は消衰係数を表わす。

[0082] The same actuation as 21 to example 28 examples 1-20 was performed, and compound No.18-25 were obtained.

[0083] On an injection-molding polycarbonate substrate with a <recording characteristic evaluation 2> thickness of 0.6mm A depth of 1650A, the half-value width of 0.20 micrometers, and a track pitch 0.74micrometer guide rail are formed in a photopolymer. Spinner spreading of 2, 2 and 3 of compound No.18-25, and the 3-tetrafluoro propanol solution is carried out. Form a recording layer with a thickness of 900A and, subsequently the reflecting layer of 1200A of silver is prepared by the spatter. After preparing a 7-micrometer protective layer in an acrylic photopolymer on it furthermore, the injection-molding polycarbonate flat-surface substrate with a thickness of 0.6mm was pasted up in the acrylic photopolymer, and it considered as the record medium.

<Record conditions> The EFM signal (linear velocity 3.5m/sec.) was recorded using and carrying out the tracking of the semiconductor laser light with a laser oscillation wavelength [ of 658nm ], and a beam diameter of 1.0 micrometers to this record object, it reproduced with the continuation light (playback power 0.7mW) of semiconductor laser with an oscillation wavelength of 658nm, and the playback wave was observed. The evaluation result of a recording characteristic is shown in Table 12.

[0084]

[Table 12]

実施例	化合物 No.	アゾ 色素	シア ニン	減量の 傾き	減量開始 温度	記録 パワー	ジッタ
21	No. 18	A-2	C-13	2%	320°C	8.1mW	8.0%
22	No. 19	A-4	C-16	2%	356°C	9.3mW	8.5%
23	No. 20	A-5	C-19	3%	295°C	9.1mW	8.1%
24	No. 21	A-6	C-20	2%	280°C	7.8mW	7.6%
25	No. 22	A-2	C-22	4%	287°C	7.9mW	8.7%
26	No. 23	A-4	C-26	3%	254°C	8.0mW	9.0%
27	No. 24	A-5	C-30	4%	362°C	9.6mW	9.8%
28	No. 25	A-6	C-33	5%	340°C	8.3mW	8.9%

[0085]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to the optical recording medium of claim 1, since the coloring matter salt compound obtained from a specific azo metal chelate anion compound and a specific cyanine dye cation compound was used, it can record and reproduce with the laser light of a wavelength region 670nm or less, and the optical recording medium which was excellent in lightfastness and preservation stability can be obtained.

[0086] According to the optical recording medium of claim 2, from the valence of the metal in the above-mentioned azo metal chelate anion compound or a metallic oxide being trivalent, a stable azo

metal chelate anion compound can generate, and salt exchange can be easily performed with various cyanine dye.

[0087] According to the optical recording medium of claim 3, since the metal atom in the above-mentioned azo metal chelate anion compound is cobalt, the record medium which was excellent in lightfastness can be obtained.

[0088] According to the optical recording medium of claim 4, since the ring which connects the carbon of the above-mentioned cyanine dye cation compound and an adjoining nitrogen atom, and has aromaticity is an India renin ring, a thiazoline ring, or an oxazoline ring, it can obtain a record medium with high record sensibility.

[0089] According to the optical recording medium of claim 5, in the above-mentioned optical recording medium, the refractive index n of the recording layer monolayer to the light of a wavelength field with a record playback wavelength of \*\*5nm is  $1.5 \leq n \leq 3.0$ , and the optical recording medium which can perform record playback with the stable high reflection factor and the stable high modulation factor from an extinction coefficient k being  $0.02 \leq k \leq 0.2$  can be offered.

[0090] According to the optical recording medium of claim 6, in the above-mentioned optical recording medium, since the inclination of the loss in quantity to the temperature in the main loss-in-quantity process in the thermogravimetric analysis of organic coloring matter is 2%/degree C or more, the optical recording medium which can perform high density record in a low jitter is obtained.

[0091] According to the optical recording medium of claim 7, in the above-mentioned optical recording medium, since the total loss in quantity in the main loss-in-quantity process in the thermogravimetric analysis of organic coloring matter is 30% or more and loss-in-quantity initiation temperature is 350 degrees C or less, the optical recording medium which can perform high density record in a low jitter can be obtained like the above.

[0092] According to the optical recording medium of claim 8, in the above-mentioned optical recording medium, the optical recording medium which can perform stable record and playback from the track pitch on a substrate being 0.7-0.8 micrometers, and a flute width being 0.18-0.40 micrometers in half-value width can be offered.

---

[Translation done.]